

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

WEST

End of Result Set

☐ Generate Collection Print

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Mar 11, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-114078

DERWENT-WEEK: 199116

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dopant for dispersing into semiconductor element - comprises reaction prod. prepd. by reacting poly(ladder, organo-siloxane) and metal alkoxide in presence of solvent and catalyst

PRIORITY-DATA: 1989JP-0192118 (July 25, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03055828 A	March 11, 1991		000	

INT-CL (IPC): C08G 77/58; H01L 21/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP03055828A

BASIC-ABSTRACT:

Dopand comprises mainly reaction prod. prepd. by reacting a poly(ladder organosiloxane) of formula (I) and a metal alkoxide of formula M(OR)_m (II) in presence of solvent. R₁ gps. are each lower alkyl or phenyl, R₂ gps. are each H, lower alkyl or phenyl and n is 10-1000. M is a metal atom, R is 1-4C alkyl or an aryl and m is an integer equal to the valency of M.

The dispersed layer of dopant is prepd. by coating, drying and diffusing dopant on the surface of a semiconductor base board.

ADVANTAGE - The dispersing dopant shows no corrosion or deposition of foreign matter and has high filming workability. The film formed on a silicone base board has uniform concn. of metal and diffuses easily the metal into the base board.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-55828

⑤ Int. Cl.⁵H 01 L 21/225
C 08 G 77/58

識別記号

NUM

庁内整理番号

R 7454-5F
6609-4J

④ 公開 平成3年(1991)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑥ 発明の名称 半導体素子用不純物拡散液およびこれを用いた不純物拡散層の製造法

⑦ 特 願 平1-192118

⑧ 出 願 平1(1989)7月25日

⑨ 発 明 者 森 嶋 浩 之 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内⑩ 発 明 者 内 村 俊 一 郎 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内⑪ 発 明 者 島 村 泰 夫 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑫ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑬ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

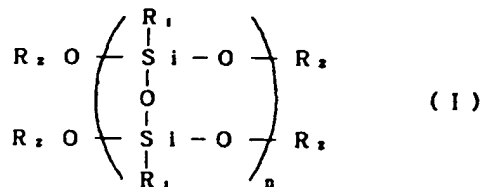
明 細 書

1. 発明の名称

半導体素子用不純物拡散液およびこれを用いた
不純物拡散層の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



(式中、 R_1 は同一または異なる低級アルキル基
またはフェニル基、 R_2 は同一または異なる水素、
低級アルキル基またはフェニル基、 n は10～1
000の整数を意味する)で表わされるポリラダ
ーオルガノシロキサンと、

一般式(II)



(式中、 M は金属原子、 R は炭素数1～4のアル

キル基またはアリール基、 m は金属原子 M の原子
価に等しい整数を意味する)で表わされる金属ア
ルコキシド化合物とを、溶媒および触媒の存在下
で反応させて得られる反応物を含有してなる半導
体素子用不純物拡散液。

2. 請求項1記載の半導体素子用不純物拡散液を、
半導体基板表面上に塗布、乾燥ついで拡散させる
ことを特徴とする不純物拡散層の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体素子用不純物拡散液に関し、さ
らに詳しくは半導体素子へのアンチモン拡散層形
成用塗布液として好適な半導体素子用不純物拡散
液およびこれを用いた不純物拡散層の製造法に関
する。

(従来の技術)

従来、IC、LSI等の半導体素子の製造にお
いて、シリコン基板等の表面にN型領域を形成さ
せる方法として、アンチモン、リン、ヒ素等を拡
散させる方法がある。アンチモン等を拡散させる

方法としては、アンチモン、リン、ヒ素等の酸化物、塩化物等を拡散源として高温でシリコン単結晶中に不純物を拡散させる開管法、封管法、真空法などがある。しかし、これらの方法では拡散後、不純物濃度のウェハー面内およびウェハー間における均一性が低下し、また拡散濃度の制御性が悪いといった問題がある。この問題を解決する方法としてイオン注入法、スピンオン法等の方法が検討され、実用化されているが、前者は生産性が低く、装置が高価であるという問題があり、後者は塗布液のベース液に用いているSOG (Spin on Glass) 液が乾燥によって液中に異物を発生しやすく、また拡散源に用いる塩化物の腐食性が大きいという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

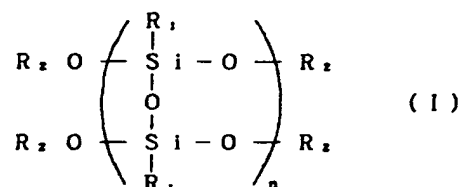
本発明の目的は、前記従来技術の欠点を除去し、異物の発生および半導体素子に対する腐食の発生がない、かつスピン塗布した後の不純物の濃度が均一となる半導体素子用不純物拡散液およびこれを用いた不純物拡散層の製造法を提供することに

ある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記目的を達成するため種々の研究を行った結果、SOG液の代わりにポリラダーオルガノシロキサン液を用い、また拡散源としてアンチモン、リン、ヒ素等の金属アルコキシド化合物を用い、さらにこれらを溶媒および触媒の存在下で反応させて得られる塗布液は、異物および腐食の発生がなく、かつ液状安定性が大幅に向上することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、一般式 (I)



(式中、 R_1 は同一または異なる低級アルキル基またはフェニル基、 R_2 は同一または異なる水素、低級アルキル基またはフェニル基、 n は10~1

000の整数を意味する) で表わされるポリラダーオルガノシロキサンと、

一般式 (II)



(式中、 M は金属原子、 R は炭素数1~4のアルキル基またはアリール基、 m は金属原子 M の原子価に等しい整数を意味する) で表わされる金属アルコキシド化合物とを、溶媒および触媒の存在下で反応させて得られる反応物を含有してなる半導体素子用不純物拡散液に関する。

本発明に用いられるポリラダーオルガノシロキサンは、前記一般式 (I) で表される。一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。好ましくは金属アルコキシド化合物を溶解しうる溶媒、例えばアルコール、ケトン、グリコール、セロソルブ、エーテルなどの溶媒に可溶なものである。さらに好ましくは一般式 (I) において、 R_1 が全てフェニル基かメチル基またはフェニル基とメチル基が混合したものから

なり、 R_2 が水素またはメチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基からなるものである。このポリラダーオルガノシロキサンの重合度 n は10~1000とされるが、溶解性、架橋点等の点から10~100の範囲が好ましい。

本発明に用いられる金属アルコキシド化合物は、前記一般式 (II) で表わされる化合物であるが、金属原子 M がアンチモン、リンまたはヒ素である化合物が好ましい。具体的には $\text{Sb}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Sb}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 等のアンチモンアルコキシド化合物、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のリンアルコキシド化合物、 $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のヒ素アルコキシド化合物等が挙げられる。

本発明に用いられる溶媒としては、アルコール、ケトン、グリコール、セロソルブ、エーテルなどの有機系溶媒を挙げることができ、これらのうち金属アルコキシド化合物の溶解性の点から、アルコール、グリコール、セロソルブ系の溶媒が好ましい。これらの溶媒は1種または2種以上混合して用いることができる。該溶媒の使用量は拡散液に対して80～95重量%の範囲とすることが好ましい。

本発明に用いられる触媒としては、有機酸系反応促進剤、例えばシュウ酸、マレイン酸、フタル酸、ギ酸などの有機カルボン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエン酸などの有機スルホン酸等が挙げられる。該触媒の添加量は上記のポリラダーオルガノシロキサンと金属アルコキシド化合物の総量に対して0.01～5重量%が好ましい。

本発明の半導体素子用不純物拡散液は、前記ポリラダーオルガノシロキサンと金属アルコキシド化合物とを前記溶媒に溶解し、該溶液に前記触媒を添加し、反応させることによって得られる。こ

の際、金属アルコキシド化合物の加水分解を抑制するために窒素中か乾燥空气中で反応を行うことが好ましい。

本発明の拡散液を用いて拡散層形成用被膜を形成するに際しては、例えばシリコン基板、ガリウム・ヒ素基板等の化合物半導体基板などの半導体基板の表面上にスピナーで拡散液を塗布し、通常、50～300℃で好ましくは150～250℃で乾燥したのち、850～1100℃で好ましくは950～1100℃でブレード（予備拡散）を行う。さらに通常1000～1300℃で好ましくは1100～1200℃に加熱してシリコン基板中にアンチモン、リン、ヒ素等を拡散させる。このようにして得られた被膜は、従来の被膜と比較してアンチモン、リン、ヒ素等の濃度の均一性および制御性が高く、また成膜性が良好である。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例 1

ポリラダーオルガノシロキサンとしてGR-9

50（グラスレジン、オーエンスイリノイズ社製）を用いた。該GR-950は末端が-OH基で、側鎖の有機基は全てフェニル基であり（R₁がフェニル基、R₂が水素）、重量平均分子量は10000（n=40）である。このポリラダーオルガノシロキサン2.5gを、ブチルセロソルブ90.0gに混合し、室温で攪拌してポリラダーオルガノシロキサンを完全に溶解した。この溶液にアンチモン化合物としてSb（OC₂H₅）₃ 2.5gを加えて混合した後、触媒としてのパラトルエンスルホン酸0.1gを溶解させたブチルセロソルブ溶液5gを徐々に添加して反応させ、反応物溶液を得た。この反応は窒素中で行った。

得られた反応物溶液をスピナーを用いてシリコンウエハ上に塗布した後、150℃で1時間乾燥し、次に電気炉中900℃で1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。この膜厚をエリブソメーター（ガートナー社製、L116B）を用いて測定したところ1000Åであった。また該被膜の組成をXPS（ペーキン

エルマー社製、ESCA5400型）で測定したところ、アンチモンが7.5重量%含まれていることがわかった。さらに該試料を1100℃で2時間拡散させ、そのシート抵抗を測定したところ20Ω/□であった。

また得られた反応物溶液を室温で50日放置した後の粘度および析出異物を測定したところ、粘度変化は+5%以内であり、異物の析出もなかった。さらに反応物溶液をステンレス板に塗布、乾燥したところステンレス板に腐食は見られなかった。

実施例 2

ポリラダーオルガノシロキサンとしてGR-908（グラスレジン、オーエンスイリノイズ社製）を用いた。該GR-908は末端が-OH基（R₂が水素）で、側鎖の有機基（R₁）がメチル基/フェニル基=1/4の割合であり、重量平均分子量は約10000（n=45）である。このポリラダーオルガノシロキサン3.0gを、ジプロピレングリコール/ブチルセロソルブ=1/1

(重量比)の混合溶媒90.0gに混合し、室温で攪拌してポリラダーオルガノシロキサンを完全に溶解した。この溶液にアンチモン化合物として $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 2.5gを加えて混合した後、触媒としてのマレイン酸0.5gを溶解させたブチルセロソルブ溶液5gを徐々に添加して反応させ、反応物溶液を得た。この反応は室温中で行った。

得られた反応物溶液を実施例1と同様の条件でシリコンウェハー上に塗布、乾燥、焼成したところ無色透明でクラックのない被膜が得られた。また前記と同様な条件でシリコンウェハー中にアンチモンを拡散させた後シート抵抗を測定したところ $20\Omega/\text{cm}^2$ であった。また反応物溶液を室温で50日放置した後の粘度および析出異物を測定したところ粘度変化は+5%以内であり、異物の析出もなかった。さらに反応物溶液をステンレス板に塗布、乾燥したところステンレス板に腐食は見られなかった。

実施例3

も異常はなかった。実施例1、2と同様に試験をしたところ異物の析出、腐食も見られなかった。

実施例4

実施例1で用いたポリラダーオルガノシロキサンGR-950、2.5gをブチルセロソルブ90.0gに混合して溶解した。該溶液にヒ素化合物 $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 3.0gを加えて混合した後、触媒としてのマレイン酸0.5gを溶解させたブチルセロソルブ溶液5.0gを徐々に添加し、反応物溶液を得た。この溶液を実施例1と同様な条件で成膜したところ無色透明でクラックのない被膜が得られた。

また1200℃で拡散を行った後のシート抵抗を測定したところ $15\Omega/\text{cm}^2$ であった。さらにこの反応溶液は液状安定性に優れ、室温放置50日経過でも異常はなかった。実施例1、2と同様に試験をしたところ異物の析出、腐食も見られなかった。

比較例1

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 5.6gをエチルアルコ-

ポリラダーオルガノシロキサンとしてGR-100(グラスレジン、オーエンスイリノイズ社製)を用いた。該GR-100は末端が-OH基(R_1 が水素)で、側鎖の有機基(R_2)がメチル基/フェニル基が2/1の割合のものであり、重量平均分子量は約10000($n=60$)である。このポリラダーオルガノシロキサン3.0gを、エタノール/ブチルセロソルブ=1/1(重量比)の混合溶媒90gに混合し、室温で攪拌してポリラダーオルガノシロキサンを完全に溶解した。この溶液にリン化合物として $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 3.0gを加えて混合した後、触媒としてのバトリエンスルホン酸0.5gを溶解させたエタノール溶液5.0gを徐々に添加して反応させ、反応物溶液を得た。反応は室温中で行った。得られた反応物溶液を実施例1と同様の条件で成膜したところ、無色透明でクラックがない被膜が得られた。また1100℃で拡散を行った後のシート抵抗を測定したところ $10\Omega/\text{cm}^2$ であった。さらにこの反応溶液は液状安定性に優れ、室温放置50日経過で

ル72.5gおよび酢酸エチル13gの混合溶媒に溶解し、さらにマレイン酸0.1gを溶解させた水2.0gを添加した。該溶液にアンチモン化合物として SbCl_3 2.5gを混合攪拌し、溶解した。この溶液を実施例1と同様の条件でシリコンウェハー上に塗布、乾燥、焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。しかし、この溶液はステンレスへの腐食性が大きく、また室温放置30日で異物の析出が見られた。

比較例2

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 5.6gをエチルアルコール72.5gおよび酢酸エチル13gの混合溶媒に溶解し、さらにマレイン酸0.1gを溶解させた水2.0gを添加した。該溶液にアンチモン化合物として $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 3.0gを混合したが、この液は瞬時に白濁、ゲル化した。

(発明の効果)

本発明の半導体素子用不純物拡散液は、腐食性および異物の析出がなく、しかも成膜性に優れ、該拡散液を用いてシリコン基板上に形成した被膜

は、アンチモン、リン、ヒ素等の濃度の均一性に
優れ、かつ濃度の制御がし易いため、該被膜から
容易にアンチモン、リン、ヒ素等をシリコン基板
中に拡散することができる。

本発明の半導体素子用不純物拡散液は、半導体
素子のN型領域形成に特に有効である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

